

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号	庁内整理番号	F I		技術表示箇所
G 2 1 F	9/28	5 2 5		G 2 1 F	9/28	5 2 5 B
		Z A B				Z A B
	9/02	5 1 1			9/02	5 1 1 A
	9/06	5 5 1			9/06	5 5 1 Z
	9/16	5 2 1			9/16	5 2 1 C
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く						

(21) 出願番号 特願平7-323356

(22) 出願日 平成7年(1995)12月12日

(71) 出願人 000004411

日揮株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72) 発明者 八木 卓朗

神奈川県横浜市南区別所一丁目14番1号

日揮株式会社横浜事業所内

(72) 発明者 春田 信行

神奈川県横浜市南区別所一丁目14番1号

日揮株式会社横浜事業所内

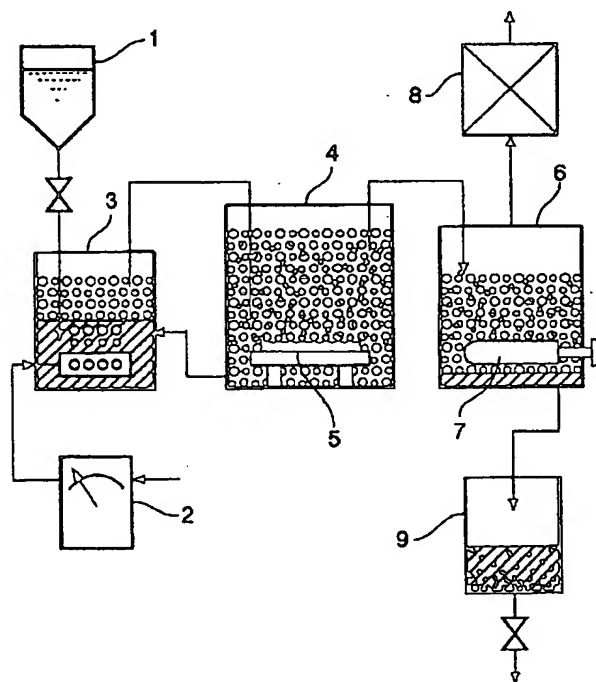
(74) 代理人 弁理士 須賀 健夫

(54) 【発明の名称】 泡除染および除染廃液処理の方法

(57) 【要約】

【課題】 放射性物質で汚染された機器や配管類の内壁を化学除染し、続いてその廃液を処理する一貫法を提供する。

【解決手段】 除染剤と界面活性剤とを溶解した水溶液にオゾン含有ガスを吹き込んで泡液とし、これを使用して泡除染を行なう。 除染を行なって効力を失ない、除染により混入した金属酸化物や浮遊固体を含む廃液に紫外線を照射し、残存するオゾンを利用して有機化合物を酸化分解し、無機物を含む廃液を濃縮し固化処理する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 汚れた機器・配管の内面を化学除染し、続いてその除染廃液を処理する方法であって、除染剤および起泡剤を溶解した水溶液中にオゾン含有する空気または酸素ガスを吹き込んで泡除染液を形成し、この泡除染液を除染すべき機器・配管内に送り込んで除染を行ない、除染を終って排出される泡除染廃液を廃液処理槽へ受け入れ、残存するオゾンの存在下に紫外線を照射することによって泡除染廃液中の有機化合物を酸化分解して、炭酸ガス、水および窒素ガスに無機化し、排ガスはオゾン吸着装置を通して放出することからなる泡除染および除染廃液処理の方法。

【請求項2】 除染剤として、シュウ酸、クエン酸に代表される有機酸およびEDTAに代表されるキレート剤からえらんだものを使用し、起泡剤として界面活性剤を使用して実施する請求項1の方法。

【請求項3】 泡径0.5～2mmの泡からなる泡除染液を使用し、温度40～80℃で除染を行なう請求項1の方法。

【請求項4】 放射性物質を含有する廃液を濃縮して減容したのち、固化処理工程へ送る請求項1の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、原子力施設や一般産業で使用されている大型容器および塔槽類、とくに放射性物質で汚染された機器や配管の内面を薬剤を用いて除染し、続いてその廃液を処理する一連の工程からなる方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】原子力発電所の塔槽類やポンプ、配管などの内面には、運転中に放射性物質、とくに「クラッド」とよばれる酸化鉄を主体とするものが付着するので、その除去のために化学除染を行なっている。化学除染には、難溶性クラッドがある場合は過マンガン酸カリのカセイソーダ溶液で前処理した後、硫酸のような強酸やカセイソーダ溶液のような強アルカリを用いることもあるが、除染対象を損なわないよう配慮して、シュウ酸、クエン酸のような有機酸や、EDTAのようなキレート剤を使用することが多い。

【0003】このような有機化合物を除染剤として使用した場合、放射性物質を含有する廃液を処理するために、有機化合物を酸化分解して、炭酸ガス、水、あるいは窒素ガス等に変えて大気放出可能にしたのち、廃液を濃縮減容し、固化処理することが行なわれている。

【0004】有機化合物の酸化分解には過酸化水素やオゾンを使用することが試みられ、とくに紫外線の照射下に酸化を行なう提案が多い。たとえば特開昭60-82892号は、有機酸を含む化学除染廃液を多孔質濾過膜で濾過処理したのち、紫外線照射下にオゾンを吹き込んで有機酸を炭酸ガスと水とにするものであり、特開平

5-209997号はキレート剤を含有する除染廃液にオゾンを添加して攪拌しつつ紫外線を照射して、キレート剤を酸化分解するものである。

【0005】一方、除染液の量を少なくして効果を得ようとする手法として、泡除染法が知られている。泡除染法は化学除染剤と界面活性剤とを溶解した水溶液に空気を吹き込んで泡立てたものを、除染対象に送り込んで接触させることにより、除染を行なう。出願人は、放射性物質で汚染された円筒形の容器の内壁の除染に泡除染法を適用し、これに電解研磨の原理を組み合わせた装置を完成し、すでに提案した（特公平6-40154号）。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、泡除染法と紫外線照射下のオゾン酸化とを連続して実施することができ、それによって、除染および除染廃液の処理に関与する物質の種類および量を最少限に抑え、放射性物質等の除去を安全かつ有利に行なうことのできる方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の泡除染および除染廃液処理の方法は、汚れた大型容器および塔槽類を含む機器・配管の内面を化学除染し、続いてその除染廃液を処理する方法であって、除染剤および起泡剤を溶解した水溶液中にオゾン含有する空気または酸素ガスを吹き込んで泡除染液を形成し、この泡除染液を除染すべき機器・配管内に送り込んで除染を行ない、除染を終って排出される泡除染廃液を廃液処理槽へ受け入れ、残存するオゾンの存在下に紫外線を照射することによって泡除染廃液中の有機化合物を酸化分解して、炭酸ガス、水および窒素ガスに無機化し、排ガスはオゾン吸着装置を通して放出することからなる。

【0008】除染剤としては、従来から使用されている有機酸としてのシュウ酸やクエン酸、ギ酸、ヒドロキシル酢酸、マロン酸、アスコルビン酸、グルコン酸、またキレート剤としてのEDTA、ピコリン酸などが使用できる。さらに、硫酸、リン酸、硝酸等の無機酸も使用できる。

【0009】オゾンは、空気またはPSA法や膜分離法などによって酸素濃度を高めた酸素富化空気の中で、無声放電を行なって生成させる。市販のオゾン発生装置を使用して、オゾン濃度100～120g/Nm<sup>3</sup>程度のオゾン含有ガスが、容易に得られる。

【0010】除染条件は、除染対象に許容される条件や、所望する除染の程度によって決定する。多くの場合、前記した除染剤を濃度0.1～5重量%と、適量の界面活性剤とを溶解した除染液を温度40～80℃に加熱して使用し、これにオゾン含有ガスを吹き込んで泡径0.5～2mmの泡からなる泡除染液としたものを、除染対象の機器・配管の中へゆっくり送り込み、循環させて

6～24時間接触させればよい。温度が低いと除染効果が弱く、一方、高すぎると起泡力が劣る。また、泡が小さ過ぎると泡としての機能が劣り、反対に大き過ぎると崩壊しやすくなる。

【0011】紫外線照射による、残存オゾンを利用した除染廃液中の有機化合物の酸化分解は、既知の技術に従って実施できる。酸化分解の進行につれて泡が破壊し、液は泡を含まないものとなる。このとき、分解槽内に溜った廃液をポンプで槽の上部へ循環させると、分解に要する時間を短縮することができて有利である。泡から放出されたガス中にはなお相当量のオゾンが含まれているから、オゾン吸着装置を経て放出し、液は必要な濃縮減容工程を経て、アスファルト固化やセメント固化等の手段で固化し、処理を終る。

#### 【0012】

【作用】従来の泡除染と紫外線照射下のオゾンによる有機除染剤の酸化分解とを続けて行なおうとすると、いったん泡除染廃液にシリコンやエタノールのような消泡剤を加えて泡をつぶしたのち、改めてオゾン含有空気を吹き込んで紫外線照射を行なう、という手順に従わなければならない。これに対し本発明では、起泡にオゾン含有ガスを使用し、除染後の泡除染廃液に残存しているオゾンを利用して酸化分解を行なうので、上記のようなわずらわしい手順を踏む必要がなく、かつ消泡剤も不要である。

【0013】除染液に直接オゾンを接触させることは、除染剤の効果を損う心配（酸化力のあるオゾンが還元剤であるシュウ酸と反応する可能性など）もあって、これまで試みられたことがなかった。発明者らは、実験の結果、オゾン含有ガスで除染液の起泡を行なっても、除染段階ではオゾンにより除染剤の作用が損なわれることはなく、難溶性のスピネル構造のクラッド（たとえば $\text{CrFe}_2\text{O}_4$ ）やクロム酸化物の溶解を促進するという事実を見出し、一方でそのオゾンが、紫外線照射を受けたときには残った有機化合物の酸化分解に役立つことを確認して、本発明に至った。

【0014】従って本発明は、泡除染技術が一般的にもつ利益をすべて享受できる。すなわち、（1）除染液が少量（泡を使用しない場合の1/10～1/20程度）ですむこと、（2）泡が連続的に送り込まれるため被洗浄面に接触する除染液が絶えず更新されること、（3）クラッド剥離（微量の水素ガスが発生することによる物理的剥離）は起らず、剥離物のクレビス部蓄積がないこと、（4）除染されたスラッジや浮遊固形分が泡に包含されて沈降しない（浮遊選鉱法の原理）こと、

（5）界面活性剤のもつ膨潤効果により除染効果が高まること、および（6）油脂分や微生物などが付着していた場合、アルカリ洗浄のような前処理をしなくても、界面活性剤やオゾンの作用でそれらが除去できること、などである。

【0015】除染廃液の処理に当って、泡液に含まれた金属酸化物や浮遊固形分は、有機化合物の酸化分解によって触媒のように作用し、反応を速くする。酸化分解の進行は泡の破壊をひきおこし、それによって金属酸化物その他の固形分は濃縮されて行き、そのことがまた泡の破壊を促すから、廃液の泡は容易に消える。

【0016】泡液に紫外線を照射すればオゾンによる酸化分解がはじまることは、除染に続いて直ちに、つまり除染作業から排出される泡除染廃液をそのまま処理できることを意味し、前述の消泡を必要としないことに加えて、廃液の一時的な受けタンクのような設備も不要である。従って本発明は、設備としてわずかなものを付加すれば実施できる。

#### 【0017】

【実施例】図1に示す構成の装置を組み立てた。除染液調製槽（1）に有機化合物の除染剤および水を入れて溶解し、所定量の界面活性剤を加えて泡発生槽（3）に送る。一方、オゾン発生装置（2）でオゾン含有空気またはオゾン含有酸素をつくり、これを泡発生槽内に導いて、微細な泡を多数発生させる。泡除染液を泡除染槽（4）に移し、そこで除染作用をする。泡除染槽（4）の底部に溜まる除染液は、泡発生槽（3）へ循環させる。この実施例では、除染対象物（5）として、鋼板上にクラッドにシュミレートした $\text{Fe}_3\text{O}_4$ （マグネタイト）を付着させたものを使用し、除染剤による表層溶解で除染した。つまり、酸化物のままスラッジとして剥離させることなく、溶解除去した。従って、この実施例においては除染後の泡液中には固形分がほとんど含まれていない。しかし、実際に機器・配管の除染を行なった場合、泡除染槽内の泡液は、図2に拡大して示すように、金属酸化物などの固形分を含む。

【0018】除染を行なって効力を失った泡除染液は、廃液処理槽（6）へ導き、紫外線ランプ（7）から紫外線を照射して、ランプ近辺の泡廃液中で連続的に酸化反応を起させ、泡を破壊する。排気はオゾン吸着塔（8）でオゾン除去したのち、放出する。廃液は、その中の有機化合物が酸化分解され、泡が失なわれて、無機物を溶解した廃液となって廃液受槽（9）に流下する。

【0019】〔実施例1〕除染剤としてクエン酸を0.5重量%の濃度で使用した。界面活性剤を加えた除染液500mlに、オゾン供給量 $2\text{ g/l} \cdot \text{hr}$ の割合でオゾン含有空気を8時間吹き込んで泡径約1.5mmの泡除染液とし、温度を70℃に保って、上記の溶解除染を8時間にわたって行なった。

【0020】除染時間の進行につれて増大する、溶解により除去された $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の割合を図3に示す。図3の縦軸の溶解率は、（溶解したFe量/溶解を想定される全Fe量） $\times 100$ （%）であらわされる。

【0021】除染後の廃泡に対しては、100W水銀ラ

ンプから紫外線を照射した。液中の有機物の量を測定し、 $(\text{分解後TOC濃度} / \text{分解前TOC濃度}) \times 100$  (%)として、有機物未分解率を算出した。分解時間の進行に伴う分解率の変化を、図4に示す。

【0022】図3の結果から、除染時間8時間で約93%の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が除去されたことがわかり、また図4の結果から、分解時間3時間でほぼ100%の有機物が分解したことがわかる。

【0023】〔実施例2〕除染剤としてシュウ酸およびクエン酸をそれぞれ0.5重量%の濃度で使用し、オゾン量を2.5g/l・hrの割合で供給した泡径約1.5mmの泡除染液を用意した。同じく温度70℃で実施例1と同様に $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を溶解する試験と、除染後の廃液処理とを続けて行なった。

【0024】図5に除染効果を示し、図6に分解処理の結果を示す。前者から、除染時間6時間で約95%の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が除去されたこと、後者から3時間で廃液の酸化分解が行なわれたことが、それぞれ明らかである。

【0025】〔実施例3〕除染剤としてクエン酸およびEDTAをそれぞれ0.25重量%の濃度で使用し、オゾン供給量3.0g/l・hrで、泡径約1.5mmの泡除染液を用意した。除染および除染廃液の処理は、実施例1および2と同じ。

【0026】図7に除染効果を、図8に分解処理の結果を示す。前者からは除染時間6時間で約98%の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を除去できたこと、後者からは3時間で約95%の有機物の分解ができたことがわかる。

【0027】

【発明の効果】放射性物質等で汚染された機器・配管の類を、本発明に従って除染するとともにその除染廃液を処理すれば、除染を促進し、泡除染の利益を全面的に享受し、かつオゾン+紫外線照射による有機物の酸化分解を利用した廃液処理の効果をもあわせて得られることはもちろんであって、その上で、一貫した作業で除染および廃液処理が行なえるという効果がある。除染対象物に付着しているクラッドとほぼ当量の除染剤の使用でよく、また効果のある除染剤をムダにすることがないの

で、使用する薬剤の種類および量は最少限度に止めることができ、また消泡剤のようなものを使用する必要はなく、従って、二次廃棄物量は増大しない。これとともに、設備的にも除染廃液の受けタンクが不要である。これらの諸要因は、あいまって除染および廃液処理のコストを低減するのに役立つ。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の泡除染および除染廃液の処理システムを概念的に示すとともに、実施例で使用した装置の構成を示す図。

【図2】図1の泡除染槽内で除染を行なった泡液の拡大図。

【図3】本発明の実施例1において、クラッドにシミュレートさせた $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の溶解除染の進行状況を示すグラフ。

【図4】本発明の実施例1において、除染廃液の酸化分解処理の進行状況を示すグラフ。

【図5】本発明の実施例2において、クラッドにシミュレートさせた $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の溶解除染の進行状況を示す、図3と同様なグラフ。

【図6】本発明の実施例2において、除染廃液の酸化分解処理の進行状況を示す、図4と同様なグラフ。

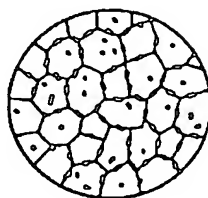
【図7】本発明の実施例3において、クラッドにシミュレートさせた $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の溶解除染の進行状況を示す、図3と同様なグラフ。

【図8】本発明の実施例3において、除染廃液の酸化分解の進行状況を示す、図4と同様なグラフ。

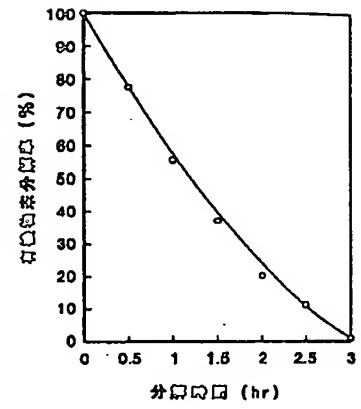
【符号の説明】

- 1 除染液調製槽
- 2 オゾン発生装置
- 3 泡発生槽
- 4 泡除染槽
- 5 除染対象試料
- 6 廃液処理槽
- 7 紫外線ランプ
- 8 オゾン吸着塔
- 9 廃液受槽

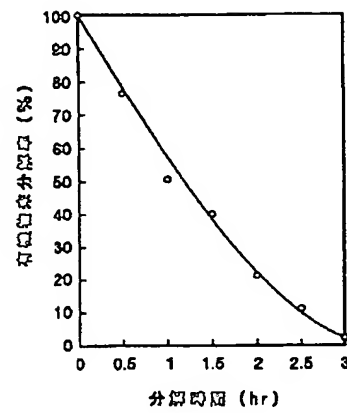
【図2】



【图4】



【図 6】



Detailed description of Figure 1: The graph plots 'F<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 残存率 (%)' on the y-axis (0 to 100) against '照射時間 (hr)' on the x-axis (0 to 6). Data points are shown as open circles, and a smooth curve is drawn through them. The percentage of F<sub>2</sub>O<sub>2</sub> remaining decreases from 100% at 0 hours to approximately 22% at 1 hour, 48% at 2 hours, 65% at 3 hours, 85% at 4 hours, 95% at 5 hours, and reaches nearly 100% at 6 hours.

照射時間 (hr)	F <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 残存率 (%)
0	100
1	22
2	48
3	65
4	85
5	95
6	98

分段时间 (hr)	有效成分残存量 (%)
0	100
0.5	78
1.0	55
1.5	42
2.0	25
2.5	12
3.0	5

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

G 2 1 F 9/16

識別記号

5 6 1

庁内整理番号

F I

G 2 1 F 9/16

技術表示箇所

5 6 1 Z